

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe

XXXI. * 2,4-Bis(pentacarbonylmangan- und rhenium)but-3-enolide aus Fumarsäuredichlorid und Carbonylmetallaten

Volker Weinrich, Christian Robl¹, Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München, Deutschland

Eingegangen den 12. April 1994

Abstract

2,4-Bis(pentacarbonylmangan- und rhenium)but-3-enolide $(OC)_5M-\overline{C=CH-C(R)[M(CO)_5]-C(O)-O}$ ($M = Mn, Re$; $R = H, Me$) have been obtained from fumaryl chloride and the pentacarbonylmetalates $M(CO)_5^-$. The structure of the manganese complex ($R = H$) has been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

2,4-Bis(pentacarbonylmangan- und rhenium)but-3-enolide $(OC)_5M-\overline{C=CH-C(R)[M(CO)_5]-C(O)-O}$ ($M = Mn, Re$; $R = H, Me$) entstehen bei der Umsetzung von Fumar- und Mesaconsäuredichlorid mit den Pentacarbonylmetallaten $M(CO)_5^-$ ($M = Mn, Re$). Die Struktur des Mangan-Komplexes ($R = H$) wurde röntgenographisch bestimmt.

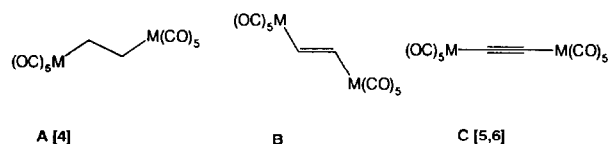
Keywords: Manganese; Rhenium; Hydrocarbon bridges; Metallio-butenolide; Metal carbonyl; Metal carbonyl anions

1. Einleitung

In der Reihe der Bis(pentacarbonylmangan- und rhenium)-Komplexe A–C mit C_2 -Brücke, die isolobal [2] zu Ethan, Ethen bzw. Ethin sind, fehlen bisher die Ethendiid-verbrückten Komplexe B [3] (Schema 1).

Die bisher einzige vollständige Reihe von hetero-bimetallischen Ethan-, Ethen- und Alkindiid-verbrückten Komplexen mit jeweils den gleichen Metallen (Ru, Zr) wurde von Lemke *et al.* beschrieben [7].

Lentz und Preugschat [8] erhielten einen Difluorethendiid-verbrückten Komplex durch Umsetzung von Difluorfumarsäuredichlorid mit $NaCo(CO)_4$. Gompper und Kottmair [9] beschrieben einen Bis(acyl)-Komplex $(Cp(OC)_2FeC(O)CH=CHC(O)Fe(CO)_2Cp$ aus $NaFe-$



Schema 1. $M = Mn, Re$.

$(CO)_2Cp$ und Fumarsäuredichlorid. Es lag nahe, die Darstellung des Komplexes des Typs B durch Reaktion der Carbonylmetallate $M(CO)_5^-$ ($M = Mn, Re$) mit Fumarsäure- sowie Mesaconsäuredichlorid und nachfolgende Decarbonylierung zu versuchen.

2. Ergebnisse und Diskussion

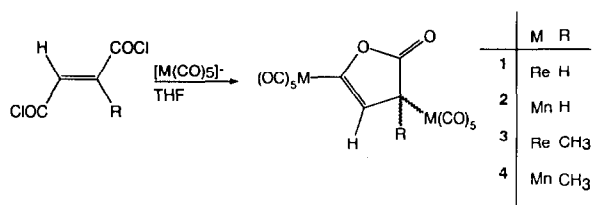
Die Umsetzung vollzieht sich jedoch unter Bildung der 2,4-Dimetallio-but-3-enolide 1–4 (Schema 2).

Sie erfordert *trans* → *cis*-Isomerisierung sowie den Angriff eines $M(CO)_5^-$ -Fragments an ein ursprüngliches Alken-C-Atom. Ein mehrstufiger Mechanismus [10]

* Herrn Professor Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet. 30. Mitteilung siehe Lit 1.

* Corresponding author.

¹ Röntgenstrukturanalyse.



Schema 2.

steht mit der Beobachtung in Einklang, daß bei der Synthese von **3** bei -78°C zuerst nur eine ν_{CO} -Bande (2133 cm^{-1}) eines $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragments zu beobachten ist und die zweite ν_{CO} -Bande sich erst später ausbildet. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß nach Arbeiten von Padolik *et al.* [11] Maleinsäureester in Gegenwart von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Dimethylfumarat})]^-$ zu Fumarsäureestern isomerisieren. In einer interessanten Reaktion erhielten Kraihanzel und Herman [12] aus $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ und Succinylchlorid ein 4-Manganiobut-3-enolid, mit Glutarylchlorid ein sechsgliedriges Lacton. Die Umsetzungen von $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit Glutarylchlorid [13] und Fumarsäuredichlorid [9] liefern dagegen die entsprechenden Bis(acyl)-Komplexe. Bei den Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_5^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit den genannten Säuredichloriden ist offenbar die intramolekulare Cyclisierung rascher als der Angriff eines zweiten Metallats, der mit dem viel stärkeren Nucleophil $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ [14] erfolgt. Die unterschiedliche Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ wurde auch bei der Reaktion mit α, ω -Dihalogenalkanen beobachtet [15,16]. Unerwartet ist die Bildung metallsubstituierter But-3-enolide $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{M}-\text{C}=\text{C}(\text{CMe}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ aus Allenyl-Palladium- und Platin-Komplexen und CO [17]. Häufiger ist die Bildung von metallsubstituierten But-2-enoliden [18].

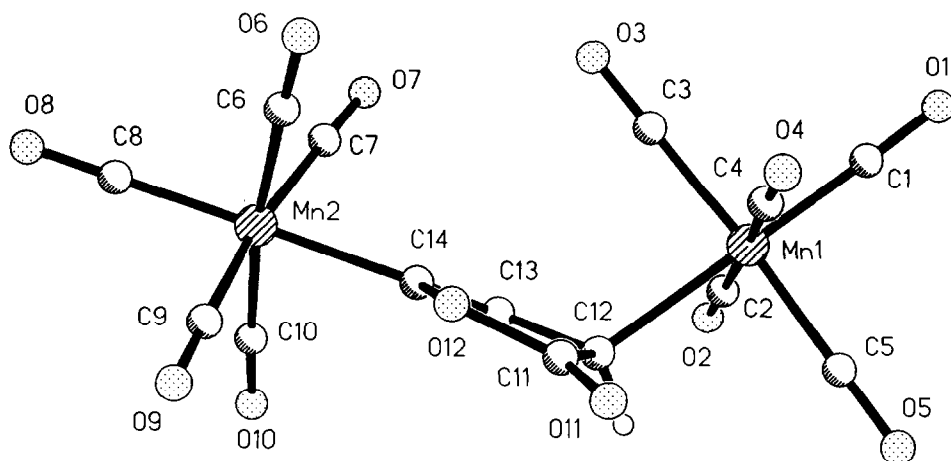
Im IR-Spektrum von **1–4** sind die ν_{CO} -Banden des Pentacarbonylmetall-Fragments sowie die CO-Absorption des Lactons bei 1700 cm^{-1} charakteristisch.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1–4** sind die chemischen Verschiebungen ähnlich wie bei organischen Butenoliden sowie beim Mangan-Butenolid von Kraihanzel [12]. Das Signal des Protons an C^3 wird durch die Metallsubstitution an C^2 deutlich zu tieferem Feld verschoben. Die Dirheniobutenolide **2** und **4** zeigen das Vorliegen von je zwei Isomeren (ungefähr 2:1). Diese Isomerie führen wir auf unterschiedliche Anordnung der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe an C^2 gegenüber der envelope-Struktur des Lacton-Rings zurück. Bei **4** kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ ein Isomer angereichert werden. Die Komplexe **3** und **4** zeigen neben dem CH_3 -Signal nur die Signale des olefinischen Protons, d.h. die Methylgruppe ist am C^2 -Atom gebunden. Die Methylgruppe hat also einen starken dirigierenden Einfluß auf den Angriff des Carbonylmetallats, der auch von Garner *et al.* [15] bei der Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ mit $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{Me})\text{Br}$ festgestellt wurde.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Mangankomplexe **1** und **3** sind aufgrund geringer paramagnetischer Verunreinigungen breiter, so daß Kopplungen und Isomere nicht beobachtet werden können.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 erhalten. Die Carbonylgruppe ist leicht aus der Ebene des Lactonrings herausgebogen, so daß eine envelope-Struktur ausgebildet wird (Abb. 1). Dies erklärt das Auftreten von zwei – im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** und **3** nachgewiesenen Isomeren, da durch das stereogene $\text{C}(12)$ -Atom die beiden Konformationen des Rings nicht mehr äquivalent sind. Die Abstände in **2** entsprechen denen in dem 4-Platin-3-butenolid [17].

Die $\text{Mn}(1)-\text{C}(12)$ -Bindung ist mit $223,2(3)\text{ pm}$ eine typische Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung. Der $\text{Mn}(2)-\text{C}(14)$ Abstand ($204,3(5)\text{ pm}$) ist deutlich kürzer und charakteristisch für eine Metall- $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Bindung [3,7,

Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall.

19,20]. Der metallierte sp^2 -Kohlenstoff C(14) zeigt eine starke Verzerrung von der trigonal planaren Idealgeometrie. Sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden benachbarten Pentacarbonylgruppen bewirken eine Aufweitung des Winkels Mn(2)–C(14)–C(13) auf $134.9(3)^\circ$. Gleichzeitig beträgt der innere Winkel wegen der Ringspannung des Fünfrings statt der für sp^2 -Hybridisierung erwarteten 120° nur $108.3(4)^\circ$. Der Winkel zwischen dem Butenolidring und der Ebene durch Mn(2) und C(6,8,10,14) beträgt etwa 45° . Diese gestaffelte Anordnung der äquatorialen Carbonylgruppen an Mn(2) in bezug auf die Ringebene trägt auch zur Minimierung nichtbindender Wechselwirkungen bei. Die Abwinkelung der äquatorialen CO-Liganden von den axialen um etwa 4° ist typisch für Alkylmetallpentacarbonyle und wird so auch beim Ethandiid-verbrückten Rheniumkomplex gefunden [4] (Tabellen 1 und 2).

3. Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter getrocknetem (Molekularsieb 4A) Argon durchgeführt.

3.1. Darstellung von Mesoconsäuredichlorid [21]

In einem ausgeheizten 100 ml-Rundkolben mit Schlenkansatz, der mit einem Quecksilberventil verbunden ist, und Rührfisch werden 15 g (72 mmol) Phosphorpentachlorid eingewogen. 4.69 g (36 mmol) Mesoconsäure werden zugegeben und es wird unter starker HCl-Entwicklung auf 60°C zur Schmelze erhitzt. Nach dem Abkühlen wird POCl_3 (Kp. 105°C) bei einer Sandbadtemperatur von 185°C in einer ausgeheizten Apparatur weitgehend abdestilliert. In einer neuen Apparatur, an deren Spinne eine Kühlfalle und ein Hg-Blubberer angeschlossen sind, wird über den Schlenkansatz des Präparatekölbchens Vakuum angelegt (10 mm Hg) und der Hahn verschlossen. Durch die Kühlfalle bleibt das Vakuum auch beim Aufheizen konstant. Durch Fraktionieren gewinnt man 2.7 g (16.2 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, Kp._{10 Torr} 64.5 – 66.5°C . Farblose Flüssigkeit, 2.7 g (45%), nach ^1H -

Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] von 2

Mn(1)–C(12)	223.2(3)	Mn(2)–C(14)	204.3(5)
C(13)–C(14)	132.7(7)	C(12)–C(13)	147.1(6)
O(12)–C(14)	142.3(5)	O(12)–C(11)	137.7(6)
O(11)–C(11)	121.1(5)	C(11)–C(12)	146.5(6)
C(1)–Mn(1)–C(2)	93.8(2)	C(1)–Mn(1)–C(4)	91.7(2)
C(6)–Mn(2)–C(8)	94.1(2)	C(8)–Mn(2)–C(10)	94.0(2)
Mn(2)–C(14)–C(13)	134.9(3)	Mn(2)–C(14)–O(12)	116.6(3)
O(12)–C(14)–C(13)	108.3(4)		

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 2

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Mn(1)	3996(1)	7516(1)	2541(1)	38(1)
Mn(2)	1170(1)	2377(1)	2602(1)	43(1)
O(1)	4202(6)	10412(3)	3973(3)	79(2)
O(2)	50(5)	7280(3)	1297(3)	77(2)
O(3)	2000(5)	6916(3)	4377(2)	69(2)
O(4)	7953(5)	7524(3)	3637(3)	71(2)
O(5)	6076(5)	7944(3)	648(2)	64(2)
O(6)	4091(5)	3596(3)	4690(3)	67(2)
O(7)	–1485(5)	4413(3)	3797(3)	74(2)
O(8)	–901(6)	335(3)	3288(3)	101(2)
O(9)	4320(6)	742(3)	1417(3)	84(2)
O(10)	–1327(6)	1441(3)	365(3)	99(2)
O(11)	7041(4)	4856(3)	1420(3)	59(2)
O(12)	4660(4)	3895(2)	2123(2)	42(1)
C(1)	4130(7)	9297(5)	3414(4)	52(2)
C(2)	1534(7)	7377(4)	1771(3)	46(2)
C(3)	2749(6)	7129(4)	3671(3)	46(2)
C(4)	6448(7)	7483(4)	3210(3)	46(2)
C(5)	5279(6)	7768(4)	1355(3)	44(2)
C(6)	2955(7)	3138(4)	3915(4)	46(2)
C(7)	–508(7)	3630(5)	3342(4)	50(2)
C(8)	–111(7)	1124(5)	3026(4)	63(2)
C(9)	3076(7)	1336(4)	1847(4)	55(2)
C(10)	–396(8)	1776(4)	1216(4)	61(2)
C(11)	5309(6)	4736(4)	1622(3)	41(2)
C(12)	3612(6)	5334(4)	1420(3)	37(2)
C(13)	1920(6)	4567(4)	1674(3)	39(2)
C(14)	2542(6)	3763(4)	2100(3)	36(2)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

NMR rein. ^1H -NMR (δ , 270 MHz, D_6 -Aceton): 2.32 d (3H, $^4J = 1.5$ Hz, CH_3), 7.23 q (1H, 3-H). ^{13}C -NMR (δ , 67.9 MHz, CDCl_3): 15.7 dq (131.7, 6.8) [CH_3], 147.9 qd (7.0, 3.4) [=CCH₃], 135.5 dq (173.8, 5.2) [=CH], 168.6 dq (9.5, 5.9), 164.3 (2.8, 1.5) [CO].

3.2. 2,4-Bis(pentacarbonylrhenio)butenolid (1)

Eine Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml THF wird durch Reduktion von 200 mg (0.31 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 1 ml 0.8% Natriumamalgam hergestellt. Die gelbe Lösung wird auf -78°C gekühlt. Mit einer Mikropipette (Eppendorf) werden unter Rühren 21.5 μl (30.4 mg, 0.20 mmol) Fumarsäuredichlorid zugetropft. Es entsteht eine tiefgelbe Suspension, die nach 1 h bei -78°C über 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Beim Erwärmen bildet sich plötzlich eine klare, tiefrote Lösung. Durch Zugabe von 25 ml Hexan und Kühlung auf -20°C wird ein gelber flockiger Niederschlag ausgefällt, der abzentrifugiert und noch zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen wird. Überstand und Waschlösung enthalten fast ausschließlich $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und werden verworfen. Der orangegelbe, ölige Niederschlag wird mit 6 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die Lösung wird mit 25 ml Hexan überschichtet. Beim Aufbe-

wahren bei -28°C entsteht über 2 Tage ein gelber, glasartiger Niederschlag, der für 10 h an der Quecksilberdiffusionspumpe getrocknet wird. Die Verbindung konnte trotz vieler Versuche nicht kristallin erhalten werden.

Gelber Feststoff, 110 mg (75%); Zersetzung bei $92\text{--}95^{\circ}\text{C}$. IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2136w, 2033vs, 1991s (ReCO), 1710w (CO), 1617w ($\text{C}=\text{C}$). IR (cm^{-1} , KBr): 2138w, 2017vs, 1975sh (ReCO), 1706w (CO), 1618w ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (δ , 270 MHz, CD_2Cl_2): 3.24 d, 2 Hz (2-H), 5.93d, 2 Hz (3-H) (Isomer im Überschuß), 3.47 d, 2 Hz (2-H), 6.05 d, 2 Hz (3-H). Gef.: C, 22.15; H, 0.64. $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{12}\text{Re}_2$ ber.: C, 22.89; H, 0.27%. Molmasse 734.6.

3.3. 2,4-Bis(pentacarbonylmanganio)butenolid (2)

Aus 205 mg (0.53 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wird durch Reduktion mit 1.4 ml 0.8% Natriumamalgam (1 h 0°C , 1 h Raumtemperatur, gefolgt von Zentrifugation) eine klare, gelbgrüne Lösung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ erzeugt. Diese wird in ein zweites Schlenkrohr überführt und auf -78°C gekühlt. Mit einer Mikropipette werden unter Rühren tropfenweise $49\ \mu\text{l}$ (69 mg, 0.45 mmol) Fumarsäuredichlorid zugegeben. Die gelborangefarbene Suspension wird 1 h bei 78°C , 30 min bei -40°C und 15 min bei 0°C gerührt. Dabei bildet sich eine grüne Suspension, in der IR-spektroskopisch kaum noch $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ nachzuweisen ist. Vom ausgefallenen Natriumchlorid wird abzentrifugiert, und die überstehende grüne Lösung wird bei 0°C im Vakuum eingengt. Das entstandene hellbraune Pulver wird zur Entfernung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei 0°C dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und dann mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Hellbraunes Pulver, 146 mg (69%). IR (cm^{-1} , KBr): 2129 vw, 2118w, 2052s, 2039s, 2021vs, 2015vs, 1982s, 1973s (MnCO), 1711w (CO), 1684vw ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (δ , 270 MHz, CD_2Cl_2): 3.16 br (2-H), 5.84 br (3-H). Gef.: C, 35.08; H, 0.53. $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ ber.: C, 35.62; H, 0.43%. Molmasse 472.0.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Auflösen des Pulvers in wenig CH_2Cl_2 bei 0°C , Überschichten mit der dreifachen Menge Hexan und dreitägiges Stehenlassen bei -28°C erhalten werden. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, die Kristalle werden im Argonstrom getrocknet.

Gelborangefarbene Nadeln, Zersetzung bei 93°C (Schwarzfärbung).

3.4. 2,4-Bis(pentacarbonylrhenio)-2-methylbutenolid (3)

Die Darstellung entspricht der von 1; allerdings wurde das THF direkt abgezogen, eine Fällung mit Hexan entfällt.

Ansatz: 333 mg (0.51 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $42\ \mu\text{l}$ (55.4 mg, 0.33 mmol) Mesaconsäuredichlorid. Es entsteht eine orangerote Lösung in THF, Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum liefert ein orangerotes Öl, das mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert wird. Überschichten der hellroten Lösung mit Hexan und zweitägiges Stehenlassen bei -28°C liefert orangefarbene, glasige Kristalle, die 10 h an der Quecksilberdiffusionspumpe getrocknet werden. Orangefarbene Kristalle, 120 mg (49%). IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2143vw, 2133w, 2068vw,sh, 2032vs, 1999s (ReCO), 1707vw (CO). IR (cm^{-1} , KBr): 2144vw, 2134w, 2017vs, 2008sh (ReCO), 1710w (CO), 1610vw ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (δ , 270 MHz, CD_2Cl_2): 1.94 s (3 H, CH_3), 6.06 s (1 H, 3-H) (Isomer in Überschuß), 1.86 s (3 H, CH_3), 6.19 s (1 H, 3-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 67.9 MHz, CD_2Cl_2): 192.6, 182.4, 181.7, 181.3 ($\text{Re}(\text{CO})_5$), 163.0 (CO), 143.1, 142.2 ($\text{C}=\text{C}$), 29.0 (C^2), 27.8 (CH_3). Gef.: C, 24.55; H, 0.89. $\text{C}_{15}\text{H}_4\text{O}_{12}\text{Re}_2$ ber.: C, 24.07; H, 0.54%. Molmasse 748.6.

3.5. 2,4-Bis(pentacarbonylmanganio)-2-methylbutenolid (4)

435 mg (1.12 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden in 15 ml THF mit 2 ml 0.8% Natriumamalgam reduziert. Nach Abtrennung eines grünen Niederschlages durch Zentrifugation wird die gelbgrüne Lösung auf -78°C gekühlt. Mit der Mikropipette werden $122\ \mu\text{l}$ (158 mg, 0.95 mmol) Mesaconsäuredichlorid zugetropft. Der Ansatz wird 1 h bei -78°C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei nimmt er eine weinrote Farbe an. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abzentrifugiert und noch zweimal mit je 5 ml THF extrahiert. Die vereinigten THF-Phasen werden zur Trockene eingengt. Sie werden in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst. Von der tiefroten Lösung muß erneut etwa 10 mg Unlösliches abgetrennt werden. Man überschichtet mit 25 ml Hexan und läßt 24 h bei -28°C diffundieren. Der erhaltene Feststoff wird 10 h im Hochvakuum getrocknet. Orangerotes Pulver, 285 mg (62%). IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2130w, 2044s, 2012vs (MnCO), 1776w (CO), 1686vw ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (δ , 90 MHz, CD_2Cl_2): 1.28 br (3 H, CH_3), 5.70 br (1 H, 3-H). Gef.: C, 36.50; H, 1.60. $\text{C}_{15}\text{H}_4\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ ber.: C, 37.07; H, 0.83%. Molmasse 486.1.

3.6. Kristallstrukturanalyse von 2 [22]

$\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$, $M = 472.0$; Kristallgröße $0.4 \times 0.1 \times 0.12$ mm; triklin; $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 677.46(10)$ pm, $b = 1116.3(2)$ pm, $c = 1274.1(2)$ pm; $\alpha = 114.515(13)^{\circ}$, $\beta = 91.409(13)^{\circ}$; $\gamma = 96.848(13)^{\circ}$; $V = 0.8675$ nm³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber}} = 1.807$ g cm⁻³. Datensammlung: Siemens R3m/V, Mo-K α , Graphitmonochromator; Meßtemp. 22°C , ω -Scan, 2θ -Bereich $5\text{--}50^{\circ}$; Scangeschwindigkeit

2.44–14.65° min⁻¹; Scanbreite 1.4°; Untergrundmessung jeweils 25% der Meßzeit rechts und links des Bragg-Reflexes mit stehendem Kristall und Detektor; $h, \pm k, \pm l$; gemessene Reflexe 3399, symmetrieunabhängige Reflexe 3049 ($R_{\text{int.}} = 0.0065$), davon beobachtet 2336 ($|F_o| > 3\sigma_{|F_o|}$); Absorptionskorrektur numerisch, min./max. Transmission 0.7879/0.9329.

Programm SHELXTL-Plus, nicht H-Atome anisotrop verfeinert (261 Parameter), H-Atome frei verfeinert, $R = 0.0455$, $wR = 0.0201$; Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese 0.37/–0.37 e 10⁻⁶ pm⁻³.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur und Bemerkungen

- [1] St. Hüffer, M. Wieser, K. Polborn, K. Sünkel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1369.
- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 21 (1982) 711.
- [3] Übersicht: W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 923.
- [4] (a) B. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 867; (b) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, 38b (1983) 1466; (c) E. Lindner, M. Pabel und K. Eichele, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 187.
- [5] (a) M. Appel, J. Heidrich und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1087; (b) J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J.R. Phillips und W.C. Troglor, *Organometallics*, 9 (1990) 1296.
- [6] J.A. Davies, M. El-Ghanam, A.A. Pinkerton und D.A. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 367.
- [7] F.R. Lemke, D.J. Szalda und R.M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8466.
- [8] D. Lentz und D. Preugschat, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 308; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 315.
- [9] R. Gompper und E. Kottmair, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 833.
- [10] Zur Diskussion der Reaktionsmechanismen siehe V. Weinrich, *Dissertation*, Universität München, 1993.
- [11] L.L. Padolik, F. Ungváry und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 319.
- [12] C.S. Kraihanzel und L.G. Herman, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 397; S.F. Mapolie und J.R. Moss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 299.
- [13] R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1918.
- [14] R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121; C.-K. Lai, W.G. Feighery, Y. Zhen und J.D. Atwood, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3989; W.S. Striejeweske, R.F. See, M.R. Churchill und J.D. Atwood, *Organometallics*, 12 (1993) 4413.
- [15] J.-A.M. Garner, A. Irving und J.R. Moss, *Organometallics*, 9 (1990) 2836.
- [16] R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1922; *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 531; C.P. Casey, C.R. Cyr, R.L. Anderson und D.F. Marten, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3053; J.R. Moss, L.G. Scott, M.E. Brown und K.J. Hindson, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 255.
- [17] J.M.A. Wouters, M.W. Avis, C.J. Elsevier, C.E. Kyriakidis und C.H. Stam, *Organometallics*, 9 (1990) 2203.
- [18] H.W. Sternberg, J.G. Shukys, C.D. Donne, R. Markby, R.A. Friedel und I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2339; O.S. Mills und G. Robinson, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 61; G.P. Chiusoli und L. Cassar, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 177; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 125; R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2816; M.E. Krafft und J. Pankowski, *Synlett.*, (1991) 865; T.R. Hoye und G.M. Rehberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2841; *Organometallics*, 9 (1990) 3014; P. DeShong, D.R. Sidler, P.J. Rybczynski, G.A. Slough und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2575; M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1067; A. Cowell und J.K. Stille, *Tetrahedron Lett.*, 2 (1979) 133.
- [19] E.J. O'Connor und P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1869; A.D. Hunter, *Organometallics*, 8 (1989) 1118.
- [20] J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 7.
- [21] H. Henecka in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 8, S. 464, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952.
- [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58221, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.